Über

colloidale Silbersalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Franz Voss

aus Lüneburg.

Tag der mündlichen Prüfung; 22. Juli 1903.

Erlangen 1903.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. C. Paal.

Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549826_0067

Einleitung.

Schon seit längerer Zeit konnte man wasserunlösliche Stoffe in eine Form überführen, die es ermöglichte, sie in Wasser zu lösen. Es waren dieses besonders einige Metalle und Verbindungen derselben.

Man konnte sie in dieser Modifikation als Colloide, im Gegensatz zu den Krystalloiden, bezeichnen.

Für wie wichtig der Unterschied zwischen diesen beiden Klassen angesehen wurde, geht aus einem Satze hervor, den Graham im Jahre 1861 aussprach:

»Sie erscheinen (die Colloide und Krystalloide) wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlass zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisierten Masse besteht.«

Wenn nun dieses auch nicht ganz wörtlich aufzufassen ist, so darf man doch annehmen, dass die lebende Natur fast ganz aus Colloiden besteht. Es ist daher zu verstehen, dass sich die Forscher unausgesetzt mit diesen wichtigen Stoffen beschäftigt haben. Doch erst der neueren Zeit war es vorbehalten, durch genaue Untersuchungen eine gewisse Aufklärung zu verschaffen.

Man fand bald, dass die Lösungen dieser obenerwähnten Körper keine echten Lösungen waren, sondern es waren wirklich kolloidale Lösungen, d. h. sie hatten mit anderen Lösungen, wie die längst bekannten von Eiweiss u. s. w., die Eigenschaft gemeinsam, tierische Membran nicht zu durchdringen. Ausserdem erscheinen sie im durchfallenden Lichte klar und im auffallenden trübe. Fremde Substanzen (Säuren, Salze u. s. w.) bringen in den Lösungen eine Ausfällung hervor. Die Geschwindigkeit derselben wächst bei derselben Substanz kontinuierlich mit der Menge des koagulierenden Mittels. Hierzu genügen oft sehr kleine Mengen. So zeigt ein Molekül Chlorwasserstoffsäure, in 10—50000 Molekülen Wasser gelöst, oft noch deutliche Wirkung. Durchgehendes natürliches Licht wird polarisiert.

Bei seinen Versuchen über Diffusionserscheinungen konnte zuerst Graham[1]), den man als den ersten Forscher auf diesem Gebiete bezeichnen muss, als Lösungsflüssigkeit nicht Wasser, sondern organische Flüssigkeiten anwenden.

Diese Colloide bezeichnete er nach ihrem Lösungsmittel. So nannte er das in Alkohol gelöste Alcosol, das wieder unlöslich abgeschiedene Alkogel, entsprechend dem in Wasser gelösten Hydrosol und dem darin wieder koagulierten Hydrogel. Er stellte unter anderen Lösungen von Kieselsäure in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff dar. Schneider[2]) unterschied dann, zusammenfassend, die beiden Gruppen Organosole und Hydrosole.

1) Liebig, Annalen 121, Heft 1.

2) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 2241.

Eingehender beschäftigte sich später der Amerikaner Carey-Lea[1]) mit der Natur der kolloidalen Metalle, besonders des Silbers und seiner Halogenverbindungen. Er erhielt verschiedene, schon durch ihre Farbe zu unterscheidende Modifikationen. Zu einer Lösung von Silbernitrat setzte er Ferrosulfat und zitronensaures Natrium. Der entstandene, in Wasser mit dunkelroter Farbe lösliche Niederschlag hatte ein lilablaues Aussehen und nahm beim Trocknen blaugrüne Färbung mit Metallglanz an. Aus dieser Lösung bekam er durch Zusatz von Alkalisulfat ein blauschwarzes und durch Zusatz von Magnesiumsulfat ein braunrotes Präparat. Eine beständigere und schönere Modifikation stellte er jedoch in anderer Weise dar.

Durch Zusatz von Seignettesalz und Ferrosulfat zu einer Silbernitratlösung bekam er einen blauschwarzen Niederschlag. Nach dem Trocknen nahm derselbe glänzende Goldfarbe an und enthielt zirka 97 % Silber.

In sämtliche bisherige Modifikationen konnte er später ein anderes Präparat, welches er aus Silbernitrat mit alkalischer Dextrinlösung erhielt, umwandeln. Diese letzte Form benutzte er dann zu verschiedenen, teils chemischen, teils physikalischen Versuchen, indem er z. B. durch Einwirkung verschiedener Energien das kolloidale Silber teilweise in das gewöhnliche überführte, wobei ein Teil unverändert blieb, und eine Zwischenstufe mit gelber Farbe entstand. Ferner fällte er aus der kolloidalen Lösung mit konzentrierter Salzsäure gewöhnliches Silber und Chlorsilber in ver-

1) Ber. d. chem. Ges. Bd. XX, Ref. pag. 499 und Bd. XXIII, Ref. pag. 429.

schiedener Menge; durch andere chemische Einwirkungen gelangte er zu den schon erwähnten farbigen Modifikationen.

Worauf diese eigentümlichen Unterschiede in der Farbe zurückzuführen sind, ist noch nicht genügend aufgeklärt. Nach der einen Ansicht entstehen verschiedene Zwischenstufen, und nach einer anderen hängen die verschiedenen Farben mit verschiedenen Dichtigkeitsstufen des Silbers zusammen.

Nachdem Wöhler und von Bibra[1]) angenommen hatten, dass das aus zitronensaurem Silber durch Reduktion erhaltene und in Wasser mit roter Farbe lösliche Silber ein Silberoxydul von der Formel Ag_4O darstelle, wies Muthmann[2]) nach, dass dieses nicht der Fall sei, sondern dass man in dem Präparate ein Gemisch von sehr fein verteiltem Silber und Silberoxyd vor sich habe. In neuester Zeit behauptete v. d. Pforten[3]) allerdings wieder, niederere Oxydationsstufen erhalten zu haben.

Lottermoser und E. von Meyer[4]) versuchten durch Einwirkung chemischer Agentien das colloidale Silber wieder in das gewöhnliche, molekulare umzuwandeln. Sie brachten die verschiedensten Säuren und Salze in Anwendung und fanden, dass die Säuren immer molekulares Silber ausfällten. Eine Ausnahme hiervon machte nur die Salzsäure. Ferner fanden sie einen Unterschied zwischen den Säuren, die schwerlösliche Silbersalze bilden, und solchen, deren Silbersalze leicht löslich sind. Die Ammoniumsalze und

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 30 (1839).

2) Ber. d deutsch. chem. Ges. Bd. XX, pag. 983.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. XXVIII, pag. 1407.

4) Journ. f. prakt. Chemie 56, 281.

Alkalisalze der ersteren fällten ebenfalls unlösliches Silber aus, wogegen dieses bei Zufügung der Salze der letzteren nur teilweise geschah. Durch Halogen entstand collodiales Chlorsilber und durch Salzsäure Chlorsilber, Subchlorid und unlösliches graues Silber, deren Menge je nach Stärke und Menge der Säure wechselte.

Beide Forscher versuchten auch, ähnlich dem durch Reduktion einer mit überschüssigem Ammoncitrat versetzten Silbernitratlösung entstandenen Silber, colloides Quecksilber darzustellen, doch misslangen die diesbezüglichen Versuche. Ein etwas besseres Resultat erzielten sie durch Behandlung einer Quecksilberoxydulnitratlösung mit Zinnchlorür. Es entstand wirklich eine dunkelbraune Lösung von Quecksilber, die aber wenig haltbar war und bald durch Abscheidung von metallischem Quecksilber und Quecksilberchlorür, entstanden durch Einwirkung des gebildeten Zinnoxydulsalzes, undurchsichtig wurde. Eiweisszusatz bewirkte nur eine Verzögerung, aber keine Verhinderung der Abscheidung. Später gelang es ihnen aber doch durch Zufügung von Zinnoxydulnitrat zu einer Quecksilberoxydulnitratlösung eine haltbarere, dunkelbraune Quecksilberlösung zu bekommen. Aus dieser wurde das Quecksilber mit Ammoncitrat ausgesalzen, und man erhielt es nach dem Trocknen in Form silberglänzender Stücke. Auch die Halogenverbindungen des Quecksilbers konnte Lottermoser darstellen, ebenso durch Reduktion, ähnlich wie das Quecksilber, auch Wismut und Kupfer.

Als das Silber in colloidale Form gebracht war, zog man auch das Gold in den Kreis diesbezüglicher Untersuchungen.

Zuerst gelang es Richard Zsigmondi[1]), Lösungen von colloidalem Gold darzustellen. Er liess auf eine schwach alkalische Lösung von Goldchlorid kochendheiss Formaldehyd, Acetaldehyd und Hydroxylamin einwirken und dialysierte. Es hinterblieb eine schön purpurrot gefärbte Lösung, die 0,12 % Gold enthielt. Versuche, eine konzentriertere Lösung zu erhalten misslangen, da sich das Gold metallisch abschied.

Zsigmondi hat auch das Verdienst, zuerst die Natur des Cassius'schen Goldpurpurs erkannt zu haben. Dieses ist ein bis zu 40 % Gold enthaltendes Präparat, welches sich in Ammoniak mit purpurroter Farbe löst. Nachdem schon verschiedene Forscher vergeblich versucht hatten, die chemische Natur des Präparates zu erklären, bewies Zsigmondi seine colloidale Natur und wies es als ein Gemisch der Hydrosole von Gold und Zinnsäure nach[2]). Das Präparat wird durch Zufügen von Zinnchlorür zu einer Goldlösung unter bestimmten Bedingungen erhalten.

Winsinger[3]) leitete Schwefelwasserstoff in die Lösungen von Aurocyanid in Cyankalium und erhielt Sulfide des Goldes in colloidalem Zustande

Auch C. A. Schneider[4]) der sich überhaupt viel mit den Colloiden beschäftigt hat, stellte Versuche mit Gold an. Schon L. Hoffmann[5]) und Krüss gaben bei ihren Studien über die Schwefelverbindungen

1) Ann. d. Chemie 301, 29.
2) Annalen d. Chemie 301 pag. 361.
3) Ber. d. chem. Ges. XXI, Ref. 703.
4) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 2241.
5) Ber. d. chem. Ges. XX, 2369 u. 2704.

des Goldes an, dass frisch gefälltes Aurosulfid sich in Wasser zu einer braunen, klaren Flüssigkeit löst. Da die Forscher die colloidale Natur dieser Lösung nicht direkt betonten, stellte Schneider Versuche an, sie zu beweisen. Er dialysierte die braune Lösung mehrere Tage und fand nach dieser Zeit keine Spur einer Goldverbindung im Aussenwasser. Mithin lag eine colloidale Aurosulfidlösung vor. Um nun die colloidale Auroverbindung in grösserer Menge herzustellen, ging er von Kaliumaurocyanid aus. Aus diesem schied er durch Salzsäure Aurocyanid aus, löste dasselbe in wenig Cyankalium und leitete bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein. Nun wurde Salzsäure hinzugefügt und bis zur Bildung einer starken Trübung vorsichtig erwärmt. Nach dem Dialysieren hinterblieb eine dunkelbraune Lösung von Aurosulfid. Die auf diese Weise erhaltene stärkste Lösung enthielt im Liter 1,74 Aurosulfid. Ein Versuch, diese Lösung noch zu konzentrieren, misslang. Ferner erhielt Schneider eine dunkelbraune Lösung von Auroaurisulfid, indem er frisch gefälltes Auroaurisulfid mit Cyankalium oder Kaliumpolysulfidlaugen so lange kochte, bis etwa die Hälfte des Sulfids gelöst war. Den Rest dialysierte er. Die stärksten Lösungen, die er bekam, enthielten im Liter 0,8 gr und hatten dunkelbraune Farbe. In ihnen konnte er auch das Wasser durch Alkohol ersetzen und erhielt auf diese Weise Alkosole [1]).

Die bisher besprochenen Colloide wurden auf rein chemischem Wege hergestellt, aber in neuester Zeit ist es, besonders Bredig, gelungen, Colloide auf physikalischem Wege mit Hilfe des elektrischen Stromes

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. XXIV, pag. 2241.

zu erhalten. Schon sehr früh kann man Angaben finden, dass es gelungen sei, mit Hilfe des elektrischen Stromes Metalle sehr fein zu verteilen. So konnte man schon am Ende des 18. Jahrhunderts Metalldrähte durch elektrische Entladungen der Elektrisiermaschine zerstäuben. Später hat Faraday Golddrähte zerstäubt und dadurch verschiedenfarbige Goldbeschläge erhalten. In ähnlicher Weise bekam G. Bredig nach der Methode der kathodischen Zerstäubung im elektrischen Lichtbogen durch Anwendung sehr starker Ströme colloidale Lösungen von Gold, Platin und Silber, die lange haltbar waren. Versuche, auf diese Weise auch die Sole anderer Metalle zu erhalten, waren bisher ohne sicheren Erfolg, da diese Metalle entweder garnicht angegriffen, oder nur in Pulverform verwandelt, oder aber wieder oxydiert wurden. Doch auch hierfür nimmt Bredig die Möglichkeit des Gelingens an[1]).

Erwähnt können hier noch Versuche Zsigmondi's werden, die colloidale Natur eines Körpers mit Hilfe der Elektrolyse zu beweisen. Bekannt war es bereits, dass die Colloide meistens mit der negativen Elektrizität wandern, und auch hierbei die Membran nicht passieren. Zsigmondi brachte nun eine Lösung von Goldpurpur in einen Dialysator und senkte in dieselbe die negative Elektrode aus Platin, wogegen sich die positive, ebenfalls aus Platin, im Aussenwasser befand. Beim Durchleiten eines Stromes von hoher Spannung schied sich das Präparat innerhalb einer Stunde an der Membran ab und ging, nach Unterbrechung des Stromes, bald wieder in Lösung[2]).

1) Georg Bredig, Anorg. Fermente.

2) Ann. d. Chemie 301 pag. 368.

Wie schon vorher bei den Versuchen Lottermoser's über Bildung colloidalen Quecksilbers erwähnt war, wirkte ein Zusatz von Eiweiss insofern günstig auf die Metalllösung ein, als er die Quecksilberabscheidung in unlöslicher Form längere Zeit verhinderte. Auch beim Silber hat man diese Beobachtung gemacht[1]). Aus einer colloidalen Lösung wird es durch Zusatz von Säuren oder Salzen unlöslich abgeschieden. Wenn aber vorher Eiweiss zugefügt ist, wird dieses verhindert. Credé wies darauf hin, dass hierauf die antiseptische Wirkung des colloidalen Silbers zurückzuführen sei[2]). Diese sei eben darin begründet, dass das Eiweiss des Blutes die Abscheidung unlöslichen Silbers durch das ebenfalls im Blut befindliche Chlornatrium verhindere und es so ermögliche, dass das colloidale Silber die ganze Blutbahn durchlaufen und allen Teilen des Körpers zugeführt werden könne.

Beobachtungen über Beeinflussung der Stabilität colloidaler Substanzen durch andere, ebenfalls colloidale, aber beständigere Körper, wie z. B. Protainstoffe, sind im Laufe der Zeit wiederholt gemacht worden, aber erst in neuester Zeit ist diese merkwürdige, gegenseitige Beeinflussung näher studiert worden.

Eine sehr merkwürdige Beobachtung machte O. Loew[3]), die aber nicht gleich, sondern erst später richtig gedeutet wurde. Er mischte ammoniakalische Lösungen von Silberalbuminat und von Silbernitrat und digerierte auf dem Wasserbade bis zur beginnen-

1) Lottermoser und E. v. Meyer. Journ. f. prakt. Chemie 56, 241.

2) Journ. f. prakt. Chemie 56, 241.

3) Chem. Zentralblatt 1900, II. 888.

den Metallabscheidung. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelangte er hierdurch zu Körpern von verschiedenem Silbergehalt (32,2—82,4 %). Sie waren nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren löslich. Aus den Lösungen konnten sie durch Salze wieder gefällt werden. Löw nahm an, dass es sich hier um Verbindungen von verschiedenen Mengen molekularen Silbers mit partiell oxydiertem Silberalbuminat handelte, entsprechend der bis vor Kurzem herrschenden Ansicht, dass in den sogenannten Metalleiweiss-Verbindungen sich das Metall in organischer, also nicht ionisirbarer Form befände, ähnlich wie dieses bei den metallorganischen Verbindungen der Fall ist[1]).

Später veröffentlichte Lobry de Bruyn seine Beobachtungen über den physikalischen Zustand von in Wasser unlöslichen Stoffen, die in einem gelatinösen Mittel gebildet sind[2]). Er beobachtete, dass viele Stoffe, die in Wasser unlösliche Niederschläge bilden, in gelatinöser Lösung colloidal gelöst bleiben. Nach seiner Ansicht verhindert die Gelatine die zur Bildung der Niederschläge führende Reaktion nicht, sondern sie begünstigt die Erhaltung des colloidalen Zustandes, der unter Umständen der Bildung von Niederschlägen auch in reinem Wasser vorausgehen soll. Zur Ausführung seiner Versuche löste er reine Gelatine in der vierfachen Menge reinen Wassers. Hierzu brachte er in der Wärme die Lösung des einen der in Reaktion zu bringenden Stoffe z. B. Silbernitrat. In ähnlicher Weise stellte er eine äquivalente Lösung des anderen Reagens, z. B. Bromkalium, her und vermischte beide

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. XVI, pag. 2707.
2) Chem. Zentralblatt 1900, II. 888.

Lösungen. So erhielt er eine grössere Anzahl colloidaler, anorganischer Stoffe in Gelatinelösung.

In neuester Zeit hat nun C. Paal sehr erfolgreiche Versuche über Colloide, die mit Hilfe von Eiweissspaltungsprodukten gewonnen sind, angestellt und gelangte durch dieselben zu einer anderen als der bisher herrschenden Ansicht über die Natur der bislang als Salze aufgefassten merkwürdigen Körper, die aus Schwermetallsalzen der Proteinstoffe und ätzenden oder kohlensauren Alkalien entstehen, und von denen man annahm, dass das Schwermetall in fester, sog. organischer Bindung im Molekül der Proteinstoffe enthalten sei, da man es in diesen Substanzen durch die gebräuchlichen chemischen Reagentien nicht mehr nachweisen konnte.

Eine Veröffentlichung W. Fahrion's »über die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf die Eiweiss und Leim gebenden Substanzen[1]« gab C. Paal Veranlassung, das Verhalten der Proteinstoffe gegen ätzende Alkalien zu studieren. Er zeigte, dass eine Substanz, die Fahrion durch Einwirkung von Salzsäure auf, mit alkoholischer Natronlauge zersetzte Proteinstoffe erhielt und der er die Formel $C_8H_{16}N_2O_6$ und den Namen »Proteinsäure« beilegte, aus nichts Anderem wie aus alkohollöslichen Glutin- bezw. Albuminpepton-Chlorhydraten bestand. Die in ihnen gebundene Salzsäure war Fahrion entgangen. Jetzt verglich Paal das Verhalten dieser durch Salzsäure entstandenen Spaltungsprodukte mit dem der durch alkalische Hydrolyse gewonnenen und fand bald eine gewisse Analogie.

1) Chemiker-Zeitung 19, 1000, 1895.

Albumin geht in der Wärme durch verdünnte Mineralsäuren in wasserlösliche Produkte (Salze der Albumosen und Peptone) und ein unlösliches Spaltungsprodukt (Antialbumid und Hemialbumin), welches erst durch sehr kräftige Säureeinwirkung in lösliche Verbindungen übergeführt werden kann, über. Ganz ähnlich wird durch verdünnte ätzende Alkalien das Albumin in der Wärme fast ganz gelöst. In dieser Lösung entsteht aber durch Zusatz von Säure ein starker Niederschlag, der ausserordentlich widerstandsfähig ist und den man durch wässerige Natronlauge kaum in wasserlösliche Produkte umwandeln kann. Der im Eiweissmolekül enthaltene widerstandsfähige Komplex scheint gegen Säuren, wie auch ätzende Alkalien beständig zu sein. Diese durch Säuren ausfällbare Substanz war bisher hauptsächlich Gegenstand der Untersuchungen.

Blum und Vaubel erhielten daneben durch Fällen des Filtrats von dem mit Essigsäure erhaltenen Niederschlag mit Alkohol noch ein anderes, in Wasser lösliches Produkt, welches jedoch nicht näher untersucht wurde.

Da die Albumosen und Peptone durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol sich nur schwer von anorganischen Salzen befreien lassen, wandte Paal die Dialyse gegen Wasser an und erhielt so die Spaltungsprodukte und ihre Salze in reinem Zustand.

Auffallend war bei diesen Verbindungen das Verhalten ihrer Schwermetallsalze. Bei den durch hydrolytische Spaltung mittels Salzsäure entstehenden Albumosen und Peptonen überwiegt der basische Charakter. Dagegen haben die durch alkalische Hydrolyse ent-

standenen mehr Säureeigenschaft. Letzteres erklärt Paal dadurch, dass bei Einwirkung von Alkalien auf Proteinstoffe Ammoniak abgespalten wird, mithin bei der Hydrolyse basischer Stickstoff entweicht.

In Anlehnung an die Protalbinstoffe Danikewsky's nannte Paal das nach der Behandlung mit Alkalien durch Säure ausfällbare Produkt »Protalbinsäure«[1]) und das im Filtrat derselben enthaltene »Lysalbinsäure«. Mit Hilfe dieser beiden Spaltungsprodukte gewann Paal die verschiedensten Colloide.

Wie schon vorher erwähnt, bestand bisher die Annahme, dass sich in den mit Hilfe von Eiweiss oder eiweissähnlichen Körpern hergestellten alkalilöslichen Substanzen das Metall in organischer Bindung befände. Im Laufe seiner Untersuchungen kam Paal zu einer anderen Ansicht. Er versetzte die Alkalisalze der beiden Säuren in wässeriger Lösung mit Schwermetallsalzen und erhielt so Niederschläge, die in Wasser schwer löslich oder überhaupt unlöslich waren. Hier liegen wirkliche Schwermetallsalze der beiden Säuren vor. Das Schwermetall ist an die Stelle des Alkali getreten. Durch Mineralsäuren werden sie zersetzt, und unterwirft man sie so der Dialyse, so ist sehr bald das Schwermetall im Aussenwasser nachzuweisen.

Wenn man aber die Lösungen der Schwermetallsalze der beiden Säuren in ätzenden oder kohlensauren Alkalien dialysiert, so ist, auch nach längerer Zeit, kein Schwermetall im Aussenwasser nachweisbar, wohl aber Lysalbin- resp. protalbinsaures Alkali. Wenn

1) Arch. des sciences phys. et naturelles (3) 5, 305, 431; s. a. Beilstein's Handbuch (3) 4, 1641.

das Metall organisch gebunden gewesen wäre, hätte es mit diffundieren müssen.

Noch einen anderen Versuch stellte Paal zur Begründung seiner Ansicht an. Er löste das Silbersalz der Säure in Ammoniak und dialysierte. Schon nach kurzer Zeit war das Silber als Silberoxyd-Ammoniak im Aussenwasser nachzuweisen. Da man aber eine Lösung von Silberoxyd im Ammoniak diffundieren kann, muss das Silber als Silberoxyd im Ammoniak gelöst und also aus den Säuren frei geworden sein. Wenn sich das Silber in organischer Bindung befunden hätte, wäre es kaum durch Ammoniak herausgelöst worden, da ja auch Natronlauge und Natriumcarbonat dieses nicht bewirkten. Hydracinhydrat, zur Lösung der Silbersalze der Säuren in fixen Alkalien gebracht, reduziert sofort unter Stickstoffentwicklung. Organisch gebundenes Silber würde nicht angegriffen werden.

Durch abwechselndes Lösen der Silbersalze in Natron- oder Kalilauge und wieder Fällen mit Silbernitrat kommt man zu Lösungen mit hohem Gehalt an Silber, welches sich auch in fester, wasserlöslicher Form gewinnen lässt. In ähnlicher Weise wurden andere Metalle wie Gold, Kupfer, Quecksilber, Eisen u. s. w. teils in elementarer Form, teils als Oxyde bezw. Hydroxyde gewonnen.

Durch diese Versuche kam Paal zu der Ansicht, »dass beim Auflösen der Schwermetallsalze der Lysalbin- und Protalbinsäure in ätzenden, fixen Alkalien das Schwermetall in Form seines Hydroxydes bezw. Oxydes durch das Alkali verdrängt und infolge einer spezifisch schützenden Wirkung der beiden

Eiweissderivate nicht unlöslich abgeschieden wird, sondern colloidal gelöst bleibt.«

Zum Schlusse mögen noch einige Versuche von A. Gutbier und von Ferd. Henrich Erwähnung finden.

Wie schon erwähnt, haben Zsigmondi und Bredig über colloidales Gold gearbeitet. Ersterer bekam das Sol in purpurroter Farbe von vorzüglicher Widerstandskraft, wogegen die bei nicht genauer Innehaltung seines Verfahrens gewonnenen blauen Lösungen bald das Gold absetzten. Im Gegensatz hierzu bekam Bredig widerstandsfähige blaue Lösungen.

Auch Gutbier gelang es nun, durch Reduktion stark verdünnter, neutraler Goldchloridlösungen mit Hydracinhydrat, flüssige Goldhydrosole von blauer Farbe zu bekommen, die unbegrenzt lange haltbar waren[1]).

Er erhielt ferner durch Reduktion mit stark verdünnter Hydracinhydratlösung das Hydrosol des Tellur, sowohl in festem, als auch in flüssigem Zustand, doch war das erstere sehr unbeständig. Das Tellur erschien in zwei verschiedenen Modifikationen, und zwar in einer braunen und in einer blaugrauen bis stahlblauen. Letztere zersetzte sich aber bald.

Auch mittels verdünnter Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und von unterphosphoriger Säure bekam Gutbier braune Hydrosole des Tellur, die sich aber auch als sehr unbeständig erwiesen[2]). In ähnlicher Weise gewann er später das flüssige Hydrosol

1) Zeitschr. für anorg. Chemie 32, 51.

2) Zeitschr. für anorg. Chemie, 32, 91.

des Selens. Es stellte eine im auffallenden Lichte blau fluoreszierende, im durchfallenden rote Flüssigkeit dar. Auch hier war das feste Hydrosol sehr unbeständig. Ebenfalls wurden die Hydrosole des Silber, Platin, Quecksilber und Kupfer und diejenigen der Sulfide des Selen und Tellur erhalten.

Zu gleicher Zeit mit Gutbier gewannen auch Paal und Koch, mit Hilfe der oben erwähnten Lysalbin- und Protalbinsäure, durch Reduktion mit Hydracinhydrat und Hydroxylamin die Hydrosole des Tellur und Selen in festem und flüssigem Zustand und mit brauner oder blauer, resp. roter Farbe. Diese Präparate wurden sehr hochprozentig (bis 97 %) und in sehr haltbarer Form hergestellt.

So wurden in den letzten Jahren viele colloidale Metalle durch Reduktion gewisser Metallsalzlösungen gewonnen. Als Reduktionsmittel kamen die verschiedensten in Anwendung. Ihre Zahl vermehrte Ferd. Henrich noch durch Benutzung mehrwertiger Phenole. Die reduzierende Kraft derselben nimmt mit der Anzahl der Hydroxylgruppen zu und ist ausserdem abhängig von ihrer Stellung im Benzolkern. Die Phenole mit Hydroxylgruppen in o- und p-Stellung reduzieren am stärksten. Auf diese Verhältnisse Rücksicht nehmend, verwandte Henrich Brenzkatechin, Hydrochinon und Pyrogallol. Mit Hilfe derselben stellte er die verschiedensten Edelmetalle in colloidaler Form dar [1]).

Die eben beschriebenen, nach Gutbier und Henrich dargestellten Colloide existieren als Hydro-

1) Ber. d. deutsch-chem. Gesellsch. 36, 609.

sole nur in sehr grosser Verdünnung ($^1/_{100}$—$^1/_{1000}$ N-Lösung). Die festen Hydrosole sind nicht oder doch nur auf kurze Zeit existenzfähig.

Auf Veranlassung des Herrn Professor C. Paal benutzte ich ebenfalls Eiereiweiss und versuchte mit Hilfe seiner Spaltungsprodukte, der Lysalbin- und Protalbinsäure, colloidale Silbersalze darzustellen. Ich erhielt im Laufe der Untersuchungen verschieden prozentige Präparate von Silbercarbonat, Silberphosphat, Schwefelsilber, Chlor-, Jod- und Bromsilber, die sich sämtlich mehr oder weniger leicht in Wasser lösen.

Die colloiden Carbonate und Sulfide erscheinen im trocknen Zustand im allgemeinen als glänzend schwarze Lamellen; die Silbersalze der Phosphorsäure des Chlor, Brom und Jod zeigen verschiedene charakteristische Färbungen. Es wurden teilweise sehr hochprozentige Präparate erhalten, die auch nach längerer Zeit ihre Löslichkeit im Wasser vollständig beibehalten haben und sich als äusserst widerstandsfähig gegen Elektrolyte erweisen.

Durch Fällen der colloidalen Lösungen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure wurden bis fast 100 prozentige Präparate erhalten. In Wasser waren sie unlöslich. Nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung oder Natronlauge trat aber sofort Lösung ein.

Durch diese Versuche glaube ich bewiesen zu haben, dass sich, beim Lösen der Silbersalze obiger beiden Säuren in Ätzalkalien oder kohlensauren Alkalien, das Silber nicht, wie früher angenommen, in metallorganischer Bindung befindet, sondern dass es in ionisierbarer, colloidal in Lösung gehaltener Form

vorliegt. Bei organischer Bindung hätte es sich kaum in atomistischem Verhältnis mit den verschiedensten Säuren zu teils sehr hoch prozentigen Salzen vereinigen können. Der Silbergehalt an sich scheint von der zugesetzten Silbermenge und der Länge der Digestion abzuhängen. Er wird nicht konstant erhalten.

Experimenteller Teil.

Die als Ausgangsmaterial anzuwendende Lysalbinsäure resp. Protalbinsäure stellte ich nach dem von C. Paal angegebenen Verfahren folgendermassen dar; 100 gr Eieralbumin wurden in einer Lösung von 15 gr Ätznatron in 500 gr Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit in einer geräumigen Porzellanschale so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, wie sich noch ein Niederschlag bildete. Nach längerem Stehen hatte sich die Protalbinsäure in feinen Flocken und grösseren Klumpen abgesetzt.

Sie wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Um das Natriumsalz der Säure darzustellen, wurde sie in Natronlauge gelöst und die Lösung dialysiert. Nach beendigter Diffusion wurde filtriert und auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Die Masse wurde dann, noch heiss, in ein vacuum über Schwefelsäure gebracht. Nach völligem Trockenwerden hinterblieb protalbinsaures Natrium in Form poröser Krusten von hellgelber Farbe. Die Ausbeute betrug circa 30 gr.

Zur Darstellung des Natriumsalzes der Lysalbinsäure wurde das saure Filtrat von der Protalbinsäure mit Natronlauge neutralisiert, etwas eingedampft und in der Kälte mit überschüssiger Natronlauge versetzt.

Die Flüssigkeit wurde, wie beim Salz der Protalbinsäure, durch Dialyse gegen Wasser gereinigt, eingedickt und ebenso in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Es hinterblieben etwas heller gefärbte, poröse Krusten von lysalbinsaurem Natrium. Die Ausbeute betrug circa 45 gr.

Beide Salze waren leicht und klar mit gelber Farbe in Wasser löslich. Eine andere Darstellung ergab an Ausbeute 42 gr lysalbinsaures Natrium und 28 gr protalbinsaures Natrium.

Na Bestimmungen des protalbinsauren Natrium.

Analysen:

I.

0,1503 Substanz gaben 0,0181 Na_2SO_4
= 0,0058 Na.
3,85 % Na.

II.

0,3663 Substanz gaben 0,0541 Na_2SO_4
= 0,0175 Na.
4,78 %.

Na Bestimmungen des lysalbinsauren Natrium.

I.

0,3181 Substanz gaben 0,1107 Na_2SO_4
= 0,0358 Na.
11,25 % Na.

II.

0,2354 Substanz gaben 0,0534 $NaSO_4$
= 0,0172 Na.
7,3 % Na.

Die Natriumbestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Die bei 100° in vacuo getrocknete Substanz wurde in einem gewogenen Porzellantiegel verkohlt. Dieses musste sehr vorsichtig geschehen, weil die Masse sich sehr stark aufblähte. Nach vollständiger Verkohlung wurde mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und eine gute halbe Stunde mittels eines grossen Bunsenbrenners geglüht. Nach dem Erkalten wurde gewogen, nochmals mit Schwefelsäure befeuchtet und in obiger Weise geglüht. Nachdem Gewichtskonstanz festgestellt war, wurde als Na_2SO_4 gewogen.

Bei den verschiedenen Präparaten schwankte der Natriumgehalt des protalbinsauren Natrium zwischen 4 und 5 % und bei dem lysalbinsaurem Salz zwischen 7 und 11 %. Die ungleiche prozentische Zusammensetzung erklärt sich aus den verschiedenen Reinigungsstufen, die durch längeres oder kürzeres Dialysieren erhalten werden. Dasselbe findet man bei der Darstellung colloidaler Metalle und Metallsalze wieder.

Bei der Darstellung dieser Salze benutzte ich im allgemeinen ein von C. Paal angegebenes Verfahren. Lysalbin- resp. protalbinsaures Natrium wurde in wenig Wasser gelöst, auf dem Wasserbade etwas erwärmt und vorsichtig mit einer Silbernitratlösung versetzt. Es entstand eine reichliche Fällung mit hellgelber Farbe von protalbin- resp. lysalbinsaurem Silber, die sich nach kurzem Stehen gut absetzte. Der Niederschlag wurde filtriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und zu weiterer Verarbeitung, die je nach den Salzen verschieden war, in Wasser suspendiert. Ich benutzte für alle Präparate eine Normal-Silbernitratlösung. Eine genaue Berechnung des anzuwendenden Silbers ist

nicht möglich, da es in wechselnder Menge aufgenommen wird. Vom Augenblick der Zufügung der Silberlösung an, wurden alle Operationen möglichst unter Lichtabschluss vorgenommen.

Getrocknet wurden die fertigen Metallsalze in vacuo über Schwefelsäure und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, da im allgemeinen die colloiden Metalle und ihre Salze gegen Erwärmen empfindlich sind und leicht in unlösliche Form übergehen.

Versuche, das immerhin lange dauernde Verdunsten im Exsiccator zu vermeiden und die Salze mit Alkohol auszufällen, wurden aufgegeben, weil die Lösungen entweder garnicht gefällt wurden, oder der Niederschlag zu fein verteilt war.

Versuche zur Darstellung von colloidalem Silbercarbonat.

Bei den Vorproben für die Darstellung dieser Präparate wurde zuerst je 1 gr der 4 erhaltenen Natriumsalze der Protalbin- resp. Lysalbinsäure in wenig Wasser gelöst, und in die Lösungen drei bis vier Stunden Kohlensäure geleitet, wobei heftiges Schäumen auftrat. Es zeigte sich, dass die Kohlensäure nicht auf das Natriumsalz eingewirkt hatte, denn alle Lösungen blieben klar und zeigten keine Veränderung.

Später wurde, nach dem Einleiten von Kohlensäure, Silbernitrat und wenig Sodalösung hinzugefügt. Beim Dialysieren der dunkelbraunen Lösung liess sich im Aussenwasser Silber nachweisen, ein Beweis dafür, dass noch Silber an die organische Säure gebunden war, somit diffundieren konnte und also dem darzustellenden Präparate entzogen wurde.

Besseren Erfolg hatte eine andere Methode, nach der später allgemein gearbeitet wurde. Die Lösung

des lysalbin- resp. protalbinsauren Natrium wurde, unter Erwärmen auf 30—40°, mit Silbernitratlösung gefällt, und der Niederschlag in einer zehnprozentigen Sodalösung gelöst. Beim Dialysieren der so entstandenen Flüssigkeit waren nur am ersten Tage geringe Spuren von Silber im Aussenwasser nachweisbar. Bei der Analyse zeigte es sich dann, dass das Silber sich vollständig zu Silberkarbonat, welches durch die Einwirkung der Eiweissprodukte in colloidaler Form gehalten wurde, umgesetzt hatte.

Der durch Silbernitrat in der Lösung des lysalbin- oder protalbinsauren Natrium entstandene hellgelbe Niederschlag wurde bei den ersten Präparaten ohne vorheriges Filtrieren mit Sodalösung versetzt und zur Lösung gebracht. Später wurde er nach dem Filtrieren mit wenig Wasser gewaschen, in ein Schälchen abgeklatscht und durch Zusatz von Sodalösung gelöst.

Die colloidalen Lösungen der Präparate erscheinen, frisch dargestellt, im durchfallenden Lichte klar und gelbbraun, im auffallenden milchig und undurchsichtig. Während des längere Zeit in Anspruch nehmenden Dialysierens und Eindampfens bildete sich etwas colloidales Silber, daher erscheinen dann derartige Lösungen im durchfallenden Lichte rotbraun, im auffallenden schwarz und undurchsichtig. Im festen Zustande wurden die Salze als schwarze glänzende Lamellen erhalten, die sich leicht in Wasser lösten Die dunkle Färbung des sonst weissen Karbonates ist, wie vorstehend ausgeführt, auf eine teilweise Reduktion zurückzuführen.

Die meistens geringe Ausbeute ist dem langen Dialysieren zuzuschreiben, da ein Teil des lysalbin-

sauren Silbers durch die Membran in das Aussenwasser geht.

Die Bestimmungen des Gehaltes an Silber, Kohlensäure und Natrium wurden in folgender Weise ausgeführt:

Eine gewogene Menge des Präparates wurde nach dem Trocknen in vacuo bei 100° in einem gewogenen Porzellantiegel vorsichtig verkohlt. Vorsicht ist hiebei geboten, um Substanzverlust zu verhüten, denn beim Beginn des Erhitzens werden die feinen Lamellen leicht herausgeschleudert. Die Kohle wurde dann viermal mit kochendem Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugefügt waren, ausgezogen, und die Flüssigkeit, die das Natrium als Karbonat in Lösung hielt, jedesmal durch ein kleines Filter in einen gewogenen Platintiegel filtriert. In diesem wurde sie auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht. Nach starkem Glühen bis zur Gewichtskonstanz wurde als Natriumsulfat gewogen.

Die zurückgebliebene Kohle wurde, mit dem Filter vereint, längere Zeit geglüht, und das reduzierte Silber vor dem Gebläse zusammengeschmolzen. Als metallisches Silber wurde gewogen.

Die Kohlensäurebestimmung wurde folgendermassen ausgeführt:

In einem Kölbchen mit weitem Halse, der durch einen dreimal durchbohrten Stopfen verschlossen war, wurde aus einer gewogenen Menge Substanz durch verdünnte Schwefelsäure, die aus einem kleinen Tropftrichter zufliessen konnte, die Kohlensäure entwickelt. Mit Hilfe eines langsamen Luftstromes, der vor Eintritt in das Kölbchen eine Trockenvorrichtung, den

sogen. Schlittenapparat, passieren musste, wurde das Gas durch ein Chlorcalciumrohr einem gewogenen Kaliapparat zugeführt, wo es absorbiert wurde.

Der Luftstrom konnte vermittels eines Aspirators, der durch Kalilauge und Schwefelsäure vom Kaliapparate getrennt war, gut reguliert werden. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates ergab das Gewicht der entwickelten Kohlensäure.

Silberkarbonate, mit Hülfe von protalbinsaurem Natrium dargestellt.

Colloidales Silbercarbonat mit protalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von 3 gr protalbinsaurem Natrium (mit 4,7 % Na) wurde mit Silbernitratlösung gefällt, und der hellgelbe Niederschlag, ohne ihn vorher zu filtrieren, mit Natriumcarbonat in der Kälte zur Lösung gebracht. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, welche dialysiert und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Es hinterblieben 1,1 gr fast schwarzer glänzender Lamellen.

Analysen:

0,5763 angew. Substanz gaben 0,099 Ag.
0,5763 angew. Substanz gaben 0,0698 $NaSO_4$ = 0,0226 Na.

In Prozenten:

Ag: 17,17 %
Na: 3,92 %.

Beim Übergiessen mit verdünnter Salpetersäure tritt lebhafte Gasentwicklung ein.

Das Präparat löst sich in der Kälte langsam, in der Wärme rasch und vollständig in Wasser, und zwar mit dunkelrotbrauner Farbe.

Auf Zusatz von Ammoniak tritt Aufhellung ein, die beim Stehen zunimmt. (Bildung von farblos löslichem Silberoxyd-Ammoniak). 10 % Kochsalzlösung gibt in der Kälte keine Veränderung. Auch in der Wärme tritt keine Fällung ein, die Lösung erscheint aber im auffallenden Lichte milchig, im durchfallenden klar, gelbbräunlich gefärbt. Die Farbe rührt von dem durch Umsetzung entstandenen Chlorsilber her.

Gesättigte Kochsalzlösung wirkt in der Kälte und in der Wärme ebenso wie die zehnprozentige.

Ein Zusatz von zehnprozentiger Natriumphosphatlösung verändert die Lösung in der Kälte nicht. Auch beim Kochen bleibt sie klar, nur ist die Farbe im auffallenden Lichte noch dunkler geworden. Im durchfallenden erscheint sie etwas rotstichig.

Zehnprozentige Chlorcalciumlösung bringt in der Kälte keine Veränderung hervor. Beim Erwärmen erscheint ein schwarzbrauner flockiger Niederschlag.

Diese Versuche wurden ein Jahr nach Herstellung des Präparates angestellt.

Das Präparat enthält

21,93 % Silbercarbonat, $216 : 276 = 17{,}17 : x$.

Colloidales Silbercarbonat mit protalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von 1 gr protalbinsaurem Natrium (4,7 % Na) wurde mit 8 qcm Silbernitratlösung gefällt und unter Erwärmen auf 30—40° in Sodalösung gelöst. Die weitere Behandlung war dieselbe wie bei dem vorigen Präparate.

Es hinterblieben 0,8 gr schwarzbrauner glänzender Lamellen.

Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zur trockenen Substanz tritt Gasentwicklung ein, die beim Befeuchten mit verdünnter Salpetersäure stärker ist.

Analysen:

0,292 angew. Substanz gaben 0,0897 Ag.
0,3182 angew. Substanz gaben 0,0239 CO_2
0,1582 angew. Substanz gaben 0,0198 Na_2SO_4
= 0,0064 Na.

In Prozenten:

Ag: 30,71 %
CO_2: 7,51 % (berechnet 6,25 CO_2)
Na: 4,05 %.

Das Präparat löst sich nach einem Jahr in warmem Wasser nur langsam und nicht ganz vollständig. Nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung tritt, nach einigem Erwärmen, mit gelbbrauner Farbe zum grössten Teil Lösung ein.

Zusatz von etwas Ammoniak bewirkt merkliche Aufhellung, (Bildung von Silberoxyd-Ammoniak).

In der Kälte mit zehnprozentiger Kochsalzlösung versetzt, erscheint keine Veränderung. Beim Erwärmen tritt Aufhellung und milchige Trübung ein.

Gesättigte Kochsalzlösung, im Überschuss hinzugefügt, verändert die Lösung in der Kälte nicht. Beim Kochen erfolgt Aufhellung, und es erscheint eine gelbe, sehr feinflockige Fällung.

Ein Zusatz von zehnprozentiger Natriumphosphatlösung wirkt in der Kälte nicht ein. Beim Kochen entsteht ein schwarzer, flockiger Niederschlag, dessen Filtrat rötlich erscheint.

Nach dem Zufügen von zehnprozentiger Chlorcalciumlösung entsteht schon in der Kälte eine feinflockige Fällung, die in der Wärme vollständig wird. Der Niederschlag erscheint im durchfallenden Lichte gelbbraun und im auffallenden schwarz.

Diese Versuche wurden ein Jahr nach Herstellung des Präparates gemacht. Das Präparat enthält circa 39,24 % Ag_2CO_3.

$216 : 276 = 39{,}24 : x.$

Silbercarbonate, mit Hülfe von lysalbinsaurem Natrium dargestellt.

Colloidales Silbercarbonat mit lysalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von 1 gr lysalbinsaurem Natrium mit 7,3 % Natriumgehalt, wurde mit circa 6 qcm Silbernitratlösung gefällt, und drei bis vier Stunden Kohlensäure hindurchgeleitet, wobei heftiges Schäumen auftrat. Nach Zusatz von etwas zehnprozentiger Sodalösung wurde drei Tage, bei täglich dreimaligem Wasserwechsel, im Dunkeln dialysiert. Im Diffusat liess sich in den ersten Tagen Silber nachweisen. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit in vacuo über Schwefelsäure, vor Licht geschützt, eingetrocknet. Es entstand eine blättrige, schwarzbraune Masse, die sich leicht in Wasser zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit löste.

Zusatz von Säure zur Lösung bewirkt keine Kohlensäureentwicklung, wohl aber entsteht eine solche beim Befeuchten der trocknen Substanz mit Säure. Beim Verkohlen verglüht das Präparat, ähn-

lich wie Papier. (Zu schliessen auf Gehalt an Ag_2O.)

Der geringen Ausbeute wegen wurde nur der Silbergehalt festgestellt:

Ag. Bestimmung:

0,2541 gr angewandter Substanz gaben 0,065 Ag.

In Prozenten:

Ag: 25,58 %

auf gefundenes Silber berechnet, enthält das Präparat

32,68 % Ag_2CO_3

216 : 276 = 25,58 : x.

Colloidales Silbercarbonat mit lysalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von 3 gr lysalbinsaurem Natrium mit 7,3 % Natriumgehalt wurde mit ca. 12 qcm Silbernitratlösung versetzt und, ohne zu filtrieren, zehnprozentige Sodalösung hinzugefügt, bis eine dunkelbraune Lösung entstanden war. Diese wurde dialysiert und im vacuo über Schwefelsäure eingetrocknet.

Es hinterblieben 1,2 gr schwarz-braune Lamellen, die sich in Wasser leicht mit dunkelbrauner Farbe lösten.

Analysen:

0,3314 angew. Substanz gaben 0,0791 Ag.

0,3314 angew. Substanz gaben 0,0266 Na_2SO_4.

= 0,0086 Na.

In Prozenten:

Ag: 23,86 %

Na: 2,59 %.

Beim Befeuchten des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure tritt starke Gasentwicklung ein.

In der Kälte ist das Salz langsam, in der Wärme rasch und vollständig in Wasser löslich. Auf Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung tritt starke Aufhellung ein, zurückzuführen auf die Farbe des metallischen Silbers und teilweise Bildung des farblos löslichen Silberoxyd-Ammoniaks.

Wenn man zu der Lösung zehnprozentige Chlornatriumlösung hinzufügt, bleibt sie in der Kälte unverändert. Beim Kochen tritt durch Bildung von Chlorsilber eine hellgelbe milchige Trübung ein.

Ein Zusatz des doppelten Volumens gesättigter Kochsalzlösung bringt in der Kälte keine Veränderung hervor. Nach dem Kochen ist die Farbe im durchfallenden Lichte klar, im auffallenden milchig getrübt.

Zehnprozentige Natriumphosphatlösung verändert die Flüssigkeit in der Kälte nicht; beim Kochen verändert sich die Farbe in rotstichig braun, und es entsteht eine feinflockige Fällung.

Zwei Volumen zehnprozentiger Chlorcalciumlösung wirken in der Kälte nicht ein. Beim Kochen wird die Flüssigkeit im auffallenden Lichte milchig und im durchfallenden rotstichig trübe. Später entsteht ein sehr fein verteilter Niederschlag.

Diese Versuche wurden ein Jahr nach Herstellung des Präparates angestellt.

Das Präparat enthält: 30,48 % Silbercarbonat.
$216 : 276 = 23{,}86 : x.$

Colloidales Silbercarbonat mit lysalbinsaurem Natrium.

1 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) wurde in wenig Wasser gelöst und mit $8^1/_2$ qcm Silbernitratlösung versetzt. Der abfiltrierte gelbe Niederschlag wurde mit wenig Wasser gewaschen und unter Er-

wärmen in Natriumcarbonatlösung gelöst. Nach dem Dialysieren und Eintrocknen hinterblieben 0,6 gr dunkelbrauner glänzender Lamellen, die sich leicht in kaltem Wasser mit dunkelgelbbrauner Farbe lösten.

Analysen:

0,2868 Substanz gaben 0,0383 Ag.

In Prozenten:

13,34 Ag.

Das Präparat enthält 17,09 % Ag_2CO_3.

276 : 216 = 13,34 : x.

Colloidales Silbercarbonat mit lysalbinsaurem Natrium.

1 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) wurde in wenig Wasser gelöst und mit 7 qcm Silbernitratlösung gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und unter Erwärmen in Natriumcarbonatlösung gelöst. Das Präparat wurde im Übrigen wie das vorige behandelt. Es resultierten 0,7 gr dunkelrotbrauner glänzender Lamellen, die sich leicht in Wasser mit im auffallenden Lichte fast schwarzer und im durchfallenden dunkelgelber Farbe lösten.

Zusatz von Essigsäure und Alkohol ergab keine Fällung, wohl aber Hinzufügen von Salzsäure.

Analysen:

0,2931 Substanz gaben 0,0438 Ag.

In Prozenten:

14,94 Ag.

Das Präparat enthält 19,09 % Ag_2CO_3.

216 : 276 = 14,94 : x.

Colloidales Silbercarbonat mit lysalbinsaurem Natrium.

7 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) wurden in wenig Wasser gelöst und mit circa 28 qcm Silbernitratlösung versetzt. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde er, unter gelindem Erwärmen, mit Natriumcarbonatlösung versetzt. Es entstand eine kolloidale Lösung, die schwarzbraune Färbung zeigte. Sie wurde gegen Wasser dialysiert. Nach drei Tagen wurde, bei täglich dreimaligem Wechsel des Aussenwassers, der Inhalt des Dialysators filtriert und wieder mit circa 25 qcm Silbernitratlösung gefällt. Nach dem Auswaschen wurde der jetzt braun gefärbte Niederschlag nochmals in Sodalösung gelöst und dialysiert. Nach drei Tagen wurde filtriert, und das Filtrat in vacuo über Schwefelsäure eingedickt.

Es resultierten schwarze glänzende Lamellen, die in Wasser mit in dünner Schicht rotbrauner Farbe leicht und vollständig löslich waren. Im auffallenden Lichte erscheinen die Lösungen schwarz und undurchsichtig.

Die Ausbeute betrug circa 8 gr.

Analysen:

0,2942 Substanz gaben 0,112 Ag.

0,2808 Substanz gaben 0,0301 CO_2.

0,2942 Substanz gaben 0,0406 Na_2SO_4.

$= 0{,}013$ Na.

In Prozenten:

Ag: 38,06 %

CO_2: 10,68 %

Na: 4,41 %.

CO_2, auf 38,06 % Ag berechnet: 7,74 %.

Nach circa einem Jahr wurden folgende Versuche angestellt:

Das Präparat löst sich, schon in der Kälte, vollständig in Wasser; rascher geschieht dieses beim Erwärmen. Die Farbe der Lösung ist die oben angegebene.

Zusatz von zehnprozentiger Chlornatriumlösung bewirkt schon in der Kälte eine milchige Trübung, die beim Erwärmen stärker wird. Im durchfallenden Lichte erscheint die Lösung in der Kälte klar und gelbbraun (gebildetes Chlorsilber). Beim Erwärmen wird die Farbe etwas heller, und die Flüssigkeit erscheint nach einigem Stehen auch im durchfallenden Lichte getrübt.

Die Lösung des Präparates bleibt in der Kälte, auf Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung, im durchfallenden Lichte klar; im auffallenden entsteht eine schwache milchige Trübung, die beim Kochen stärker wird. Beim Erwärmen erscheint die Lösung im durchfallenden Lichte zuerst milchig gelbbraun, dann erfolgt deutliche Trübung.

Auf Zusatz einer zehnprozentigen Natriumphosphatlösung erscheint die Lösung im auffallenden Lichte milchig und im durchfallenden klar. Beim Erwärmen wird sie dunkler und bekommt einen rötlichen Schimmer. Beim Kochen entsteht eine schwarze Fällung.

Zehnprozentige Chlorcalciumlösung, im Überschuss zugesetzt, bewirkt schon in der Kälte feinflockige Fällung.

Das Präparat enthält circa 48,63 % Silbercarbonat.

$$216 : 276 = 48{,}63 : x.$$

Versuche zur Darstellung von colloidalem Schwefelsilber.

Bei der Darstellung dieser Präparate wurde der durch Zufügen von Silbernitrat in der Lösung des lysalbin- oder protalbinsauren Natrium gebildete Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit wenig Wasser ausgewaschen und mit gelbem Schwefelammonium behandelt. Es entstand eine fast schwarze Flüssigkeit, die, zur Überführung in die Natriumverbindung, gegen Ende der Dialyse mit etwas Sodalösung versetzt wurde. Nach dem Dialysieren wurde in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Um zu möglichst hochprozentigen Präparaten zu gelangen, wurde später zu einer Lösung von lysalbinsaurem Natrium abwechselnd Silbernitratlösung und Schwefelammonium gegeben, bis der durch Silbernitrat entstehende Niederschlag nur schwierig wieder in Lösung ging.

Die Präparate stellen schwarze glänzende Lamellen dar, die, noch nach einem Jahre, vollständig unverändert waren und sich in Wasser leicht mit dunkelbrauner Farbe lösten.

Am höchsten konnte der Prozentgehalt an Schwefelsilber dadurch gebracht werden, dass eine frisch bereitete colloidale Lösung des Salzes mit verdünnter Salzsäure gefällt wurde. Der schwarzbraune Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Nach dem Trocknen in vacuo über Schwefelsäure hinterblieben matte, schwarze Körner, die sich nicht in reinem Wasser, wohl aber in Wasser, dem einige Tropfen Sodalösung zugefügt waren, mit dunkelbrauner Farbe lösten.

Auch hier sind die geringen Ausbeuten auf die Länge des Dialysierens zurückzuführen. Bei den Analysen wurde folgendermassen verfahren:

Eine gewogene Menge in vacuo bei 100° getrockneter Substanz wurde im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wurde das Silber durch Zufügen von Salzsäure als Chlorsilber gefällt, auf einem Goochtiegel gesammelt und, nach dem Trocknen im Xylolbad, gewogen. Aus dem Filtrat wurde die Schwefelsäure mit Hilfe von Chlorbariumlösung gefällt und als Baryumsulfat gewogen. Die Natriumbestimmungen wurden in der bei den Carbonaten angegebenen Weise ausgeführt.

Mit Hülfe von protalbinsaurem Natrium dargestelltes Schwefelsilber.

Colloidales Schwefelsilber mit protalbinsaurem Natrium.

Der in einer Lösung von 1 gr protalbinsaurem Natrium (4,7 % Na) durch 8,5 qcm Silbernitratlösung entstandene Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mit wenig Wasser ausgewaschen und in ein Porzellanschälchen abgeklatscht. Bei Behandlung mit Schwefelammonium entstand eine fast schwarz gefärbte Lösung, die, unter Zusatz von etwas Sodalösung, drei Tage dialysiert wurde. Nach dem Filtrieren und Trocknen in vacuo über Schwefelsäure hinterblieben schwarze, glänzende Flitter, die in Wasser leicht mit dunkelgelber Farbe löslich waren. Die Ausbeute betrug 0,8 gr. Die Lösung ergab mit Salzsäure, Essigsäure und Alkohol nach zwölfstündigem Stehen eine deutliche Fällung. Die durch Zufügung von

Salzsäure entstandene löste sich in Ammoniak, wurde aber nach einiger Zeit wieder abgeschieden. Auf Zusatz von Wasser ging die Alkoholfällung wieder in Lösung.

Analysen;

0,2405 Substanz gaben 0,059 $AgCl$ = 0,0444 Ag.
0,2405 Substanz gaben 0,0769 $BaSO_4$ = 0,0105 S.
0,2502 Substanz gaben 0,0122 $NaSO_4$ = 0,0039 Na.

In Prozenten:

Ag: 18,46 %.
S: 4,36 %.
Na: 1,55 %.

S, berechnet auf 18,46 % Ag: 2,73 %.

Circa neun Monate nach Herstellung des Präparates wurden folgende Versuche angestellt:

Schon in der Kälte löst es sich leicht und vollständig.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure entsteht eine schwarzbraune flockige Fällung, die sich in Ammoniak löst. Bei viermal aufeinanderfolgender Fällung mit Salzsäure und jedesmaliger Lösung in Ammoniak bleibt das Präparat alkalilöslich.

Die wässerige Lösung wird auf Zusatz des fünffachen Volumens zehnprozentiger Kochsalzlösung weder in der Kälte, noch beim Erwärmen verändert.

Zusatz des fünffachen Volumens gesättigter Kochsalzlösung ergibt in der Kälte keine Veränderung. Beim Kochen entsteht eine Trübung, die bald zu deutlicher Fällung wird.

Zufügung des fünffachen Volumens zehnprozentiger Natriumphosphatlösung verändert die Flüssigkeit, auch beim Kochen, nicht.

Das fünffache Volumen zehnprozentiger Chlorcalciumlösung wirkt in der Kälte zuerst nicht ein. Dann entsteht eine schwache Trübung, die beim Kochen als deutliche Fällung erscheint.

Das Präparat enthält circa 20 % Ag_2S.

Mit Hülfe von lysalbinsaurem Natrium dargestellte Schwefelverbindungen des Silbers.

Colloidales Schwefelsilber mit lysalbinsaurem Natrium.

Bei einem anderen Präparate wurde der in einer Lösung von 1 gr lysalbinsaurem Natrium (7,3 % Na) durch 6 qcm Silbernitratlösung entstandene Niederschlag wie beim vorigen Salz behandelt. Die Lösung in Schwefelammonium war ebenfalls dunkel gefärbt. Nach dem Filtrieren und Eindunsten in vacuo über Schwefelsäure entstanden auch hier schwarze, glänzende Flitter, die sich in Wasser leicht mit, in dicker Schicht dunkelbrauner, in dünner mit dunkelgelber Farbe lösten.

Durch Zufügen von Alkohol entstand keine Fällung, wohl aber auf Zusatz von Salzsäure und, nach längerem Stehen, auch von Essigsäure.

Die Ausbeute betrug 0,5 gr.

Analysen:

0,178 gr angew. Substanz gaben 0,0515 AgCl
= 0,038 Ag.

0,178 gr angew. Substanz gaben 0,0611 $BaSO_4$
= 0,0083 S.

In Prozenten:

Ag: 21,34 %
S: 4,49 %.

S, auf Ag berechnet: 3,16 %.

Das Präparat enthält circa 24 % Ag_2S.

Colloidales Schwefelsilber mit lysalbinsaurem Natrium.

Um zu einem Präparate mit höherem Silbergehalt zu gelangen, wurden zu einer Lösung von 1 gr lysalbinsaurem Natrium abwechselnd Silbernitratlösung und Schwefelammonium gegeben, bis die Lösung des durch Silbernitrat gebildeten Niederschlags schwierig wurde.

Verbraucht wurden circa 8 qcm Silbernitratlösung. Nachdem etwas Sodalösung zugefügt war, wurde dialysiert. Nach dem Filtrieren wurde in bekannter Weise eingetrocknet.

Es resultierten ebenfalls schwarze, glänzende Lamellen, die in Wasser mit dunkelbrauner resp. dunkelgelber Farbe leicht löslich waren.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure entstand eine Fällung, nicht aber nach Zufügen von Essigsäure und Alkohol.

Die Ausbeute betrug 0,6 gr.

Analysen:

0,1869 gr angew. Substanz gaben 0,1097 AgCl
= 0,0828 Ag.

0,1869 gr angew. Substanz gaben 0,0877 $BaSO_4$
= 0,012 S.

In Prozenten:

Ag: 44,3 %
S: 6,42 %.

S, auf Ag berechnet: 6,54 %.

Das Präparat enthält 50 % Ag_2S.

Colloidales Schwefelsilber mit lysalbinsaurem Natrium.

Nachdem im vorstehenden bewiesen war, dass auch ein Präparat mit höherem Silbergehalt seine

Löslichkeit in Wasser vollständig behält, wurde jetzt versucht, den Silbergehalt so hoch wie möglich zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurden 2 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) in wenig Wasser gelöst und mit 8 qcm Silbernitratlösung versetzt. Nach dem Absetzen wurde filtriert und der Rückstand in möglichst wenig Schwefelammonium gelöst. Die Flüssigkeit zeigte dasselbe Aussehen wie die Lösungen der vorher besprochenen Schwefelsilberpräparate und wurde ebenso, nach Zusatz von Sodalösung, der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Nach circa 3 Tagen wurde der Dialysatorinhalt filtriert und wieder mit 8 qcm Silbernitratlösung gefällt. Nach längerem Absetzenlassen wurde filtriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. Der dunkelbraune, fast schwarze Niederschlag wurde in Schwefelammonium gelöst, wobei es sich zeigte, dass geringe Spuren nicht mehr löslich waren. Ohne vorher zu filtrieren, wurde die Flüssigkeit, der wieder etwas Sodalösung zugefügt war, auf den Dialysator gebracht und wieder drei Tage dialysiert. Nach dem Filtrieren wurde, ebenso wie die früheren Präparate, in vacuo über Schwefelsäure eingedunstet, wonach schwarze glänzende Lamellen hinterblieben, die in Wasser mit dunkelgelber Farbe löslich waren. Die Ausbeute betrug 0,9 gr.

Analysen:

0,1995 gr angew. Subst. gaben 0,1205 Ag.
0,1995 gr angew. Subst. gaben 0,001 Na_2SO_4
= 0,0003 Na.
0,1499 gr angew. Subst. gaben 0,1249 $BaSO_4$
= 0,0171 S.

In Prozenten:

Ag 60,4 %
S 11,4 %
Na 1,15 %.

S, berechnet auf Ag: 8,9 %.

Acht Monate nach Fertigstellung des Präparates wurden folgende Versuche angestellt:

In der Kälte ist es nur langsam in Wasser mit schwarzbrauner Farbe löslich. In der Wärme erfolgt schnellere Lösung. Nur in dünner Schicht ist die Flüssigkeit durchsichtig.

Hinzufügen von drei Volumen zehnprozentiger Chlornatriumlösung verändert die Flüssigkeit weder in der Kälte, noch in der Wärme.

Dasselbe ergibt sich bei Zusatz von drei Volumen zehnprozentiger Natriumphosphatlösung.

Bei Zufügen von fünf Volumen gesättigter Chlornatriumlösung bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar; beim Kochen erscheint eine Trübung.

Das gleiche Volumen zehnprozentiger Chlorcalciumlösung wirkt nicht ein, wogegen das dreifache Volumen in der Kälte eine schwache Trübung und beim Kochen eine schwarze, feinpulvrige Fällung hervorbringt. Das Präparat enthält 71 % Ag_2S.

Colloidales Schwefelsilber mit freier Lysalbinsäure.

2 gr lysalbinsaures Natrium wurden in wenig Wasser gelöst und mit circa 15 qcm Silbernitratlösung gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde in möglichst wenig Schwefelammonium gelöst und die Lösung zwei Tage der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Salzsäure

gefällt. Der entstandene schwarzbraune Niederschlag wurde auf ein gehärtetes Filter gebracht und, so gut wie möglich, mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen konnte nicht lange fortgesetzt werden, weil der Niederschlag sich teilweise löste. Noch feucht wurde er vorsichtig vom Filter entfernt und auf ein Uhrglas gebracht. Nach dem Trocknen hinterblieben matte, schwarze Körner.

Die Ausbeute betrug 0,6 gr.

Analysen:

0,2272 angew. Subst. gaben 0,1963 AgCl
= 0,1477 Ag.
0,2272 angew. Subst. gaben 0,1521 $BaSO_4$
= 0,0208 S.

In Prozenten:

Ag: 65 %
S: 9,24 %.

S, berechnet auf Ag, : 9,62 %.

Versuche, nach zwei Monaten angestellt, ergaben folgendes Resultat:

0,1 gr Substanz lösen sich in 10 qcm Wasser, dem drei Tropfen Natriumcarbonatlösung zugefügt sind, nur sehr langsam. In der Wärme erfolgt vollständige und ziemlich schnelle Lösung.

Zusatz von verdünnter Salzsäure erzeugt eine feinflockige Fällung, die in Ammoniak löslich ist.

Viermalige Fällung mit Salzsäure und jedesmal folgende Lösung in Ammoniak, verändert das Präparat nicht. Es bleibt colloidal gelöst und zeigt auch nach längerem Stehen keine Veränderung.

Fünf Volumen zehnprozentiger Chlornatriumlösung wirken weder in der Kälte noch in der Wärme ein.

Ebenso verhält sich zehnprozentige Natriumphosphatlösung.

Fünf Volumina gesättigter Kochsalzlösung verändern die Flüssigkeit in der Kälte nicht; beim Kochen tritt Trübung und nachher Fällung ein.

Eine kleine Probe der Substanz wird mit Wasser, dem ein kleiner Tropfen Natronlauge zugefügt ist, versetzt. In der Kälte tritt langsame, beim Erwärmen ziemlich rasche und vollständige Lösung ein.

Auf Zusatz von zehnprozentiger Chlorcalciumlösung bleibt die Flüssigkeit unverändert. Beim Kochen tritt Trübung, dann Fällung auf.

Das Präparat enthält zirka 75 % Ag_2S.

Versuch zur Darstellung von colloidalem Silberphosphat.

Colloidales Silberphosphat mit lysalbinsaurem Natrium.

3 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) wurden in wenig Wasser gelöst. Nachdem Natriumphosphatlösung zugefügt war, wurde solange Silbernitratlösung zugesetzt, bis der entstehende hellgelbe Niederschlag nur noch schwierig in Lösung ging. 20 qcm Silbernitratlösung wurden verbraucht. Die entstandene hellgelbe Flüssigkeit wurde in den Dialysator gebracht und circa drei Tage gegen Wasser dialysiert. Nach dem Filtrieren wurde in vacuo über Schwefelsäure eingedunstet.

Es hinterblieben gelbbraune, durchscheinende Lamellen, die in Wasser leicht mit gelber Farbe, schwach opalierend, löslich waren.

Die Ausbeute betrug circa 4 gr.

Analysen:

0,2854 gr angew. Subst. gaben 0,149 AgCl
= 0,1125 Ag.

0,2854 gr angew. Subst. gaben 0,053 $Mg_2P_2O_7$
= 0,0336 P_2O_5.

0,2328 gr angew. Subst. gaben 0,0084 Na_2SO_4
= 0,0027 Na.

In Prozenten:

Ag: 39,41 %
P_2O_5: 11,87 %
Na: 1,15 %.

P_2O_5, berechnet auf gef. Ag: 8,79 %.

Die Analysen wurden folgendermassen ausgeführt:

Eine gewogene, bei 100° in vacuo getrocknete Menge der Substanz wurde im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wurde das Silber als Chlorsilber gefällt, auf einen Goochtiegel gebracht und, nach dem Trocknen im Xylolbad, als Chlorsilber gewogen.

Das in einem Becherglase enthaltene, ziemlich konzentrierte Filtrat vom Chlorsilber wurde mit einer grösseren Menge Molybdänflüssigkeit (Lösung von molybdänsaurem Ammon in überschüssiger Salpetersäure) versetzt.

Als nach zwölfstündigem Stehen in einer kleinen Probe der über dem gelben Niederschlag stehenden klaren Lösung auf Zusatz des gleichen Volumens Molybdänflüssigkeit keine Fällung mehr entstand, wurde die ganze Flüssigkeit durch ein kleines Filter gegossen. Der Niederschlag wurde durch wiederholtes Dekantieren und Abgiessen der Flüssigkeit durch das Filter ausgewaschen. Hierzu wurde eine Mischung von 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) und 80 Teilen Wasser benutzt.

Nachdem nun der vollständig ausgewaschene Niederschlag in wenig Ammoniak gelöst war, wurde die Lösung ebenfalls durch das Filter gegossen, um auch die dort befindlichen Teile des Niederschlags zu lösen. Das Filter wurde mit einem Teil Ammoniak und 3 Teilen Wasser nachgewaschen und zu dem mit dem ersten Waschwasser vereinigten Filtrat tropfenweise Salzsäure gesetzt, bis der wieder entstehende gelbe Niederschlag sich nur noch langsam beim Schütteln löste. Zuletzt wurde mit Magnesiummischung als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt. Nach dem Glühen wurde als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Die Natriumbestimmung wurde in schon angegebener Weise ausgeführt.

Nach circa 10 Monaten angestellte Versuche ergaben folgendes Resultat:

Die gelbbraunen durchscheinenden Lamellen lösen sich in kaltem Wasser leicht und vollständig, schneller noch beim Erwärmen.

Die Lösung erscheint im auffallenden Lichte milchig; verdünnt zeigt sie schwachbläuliche Opaleszens.

Zusatz von Ammoniak ergibt sofort im durchfallenden, wie im auffallenden Lichte klare gelbe Lösung.

Zehnprozentige Chlornatriumlösung bringt in der Kälte, auch im durchfallenden Lichte, Trübung hervor. Beim Erwärmen verschwindet dieselbe. Dann entsteht, durch Bildung von Chlorsilber, eine grossflockige weissliche Fällung.

Gesättigte Chlornatriumlösung bewirkt schon in der Kälte sofort gelbliche, flockige Fällung die langsam, durch Umsetzung zu Chlorsilber, weiss wird.

Zehnprozentige Natriumphosphatlösung verändert die Flüssigkeit weder in der Kälte, noch beim Kochen.

Durch Zusatz von zehnprozentiger Chlorcalciumlösung entsteht sofort eine starke, flockige Fällung.

Das Präparat enthält circa 50% Ag_3PO_4.

Versuche zur Darstellung von colloidalen Silberhalogeniden.

Es wurden verschiedenprozentige Präparate von Chlor-, Brom- und Jodsilber dargestellt und zwar sämtlich mit Hülfe von lysalbinsaurem Natrium. Der durch Silbernitrat in der Lösung desselben entstehende Niederschlag wurde in möglichst wenig Natronlauge gelöst. Es wurde wieder mit Silbernitratlösung gefällt und der Niederschlag durch Zufügen von Natronlauge in Lösung gebracht. Dieses wurde so oft wiederholt, bis der Niederschlag nur noch schwer gelöst werden konnte. Hierdurch wurde Silberhydroxyd gebildet, welches mit fast schwarzer Farbe colloidal in Lösung blieb. Auf Zusatz von Natriumsalzlösung des betreffenden Halogens erfolgte sofortige Umsetzung, die sich durch eine für jede Halogenverbindung charakteristische Änderung der Farbe kennzeichnete. Diejenige der Lösungen des Chlorsilbers war hellbraun, die des Bromsalzes blaugrau, und die der Jodverbindung grünlich grau. Nach dem Dialysieren und Eindunsten in vacuo über Schwefelsäure hinterblieben die Colloide in fester Form, deren Farbe für jedes Halogen verschieden war. In Wasser lösten sie sich leicht und schon in der Kälte. Durch längeres

Dialysieren konnte der Prozentgehalt der Verbindungen bedeutend erhöht werden.

Präparate von Chlor- und Bromsilber mit dem höchsten Prozentgehalt wurden dadurch gewonnen, dass die Lösungen der Colloide mit den betreffenden Halogenwasserstoffsäuren gefällt wurden. Die Niederschläge wurden auf einem gehärtetem Filter mit wenig Wasser ausgewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die Präparate lösten sich nicht mehr in reinem Wasser, wohl aber, nachdem diesem einige Tropfen Sodalösung zugefügt waren.

Die Silber- und Halogenbestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Gewogene Mengen der in vacuo bei 100° getrockneten Substanz wurden im Bombenofen mit chlorfreier, rauchender Salpetersäure zerstört. Der Substanz, in welcher das Halogen bestimmt werden sollte, wurden einige Krystalle Silbernitrat zugefügt, um event. überschüssiges Halogen zu binden. Silber und Halogen wurden dann in schon geschilderter Weise als Halogensilber bestimmt. Auffallend war die schwere Zerstörbarkeit der Präparate, die durch Fällen mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure gewonnen waren.

Die Natriumbestimmungen wurden ebenso ausgeführt, wie bei den schon beschriebenen Präparaten.

Colloidales Chlorsilber mit lysalbinsaurem Natrium.

2 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 %) wurden in wenig Wasser gelöst. Die auf circa 40° erwärmte Flüssigkeit wurde mit 12 qcm Silbernitratlösung versetzt, und das hierdurch gebildete lysalbinsaure Silber in wenig Natronlauge gelöst. Die auf diese Weise

entstandene Flüssigkeit, die Silberhydroxyd colloidal gelöst enthielt, war im auffallenden Lichte schwarz und im durchfallenden dunkelbraun gefärbt. Sie wurde mit Chlornatriumlösung im Überschuss versetzt, wodurch keine Abscheidung stattfand, die Farbe aber in hellbraun überging. Die Lösung wurde drei Tage gegen Wasser dialysiert und in vacuo über Schwefelsäure eingedunstet.

Es hinterblieben 0,8 gr rotbraune Lamellen, deren Lösung im auffallenden Lichte trübe graugelb, im durchfallenden hellgelb und klar erschien.

Analysen:

0,2344 gr Substanz gaben 0,0825 AgCl = 0,0621 Ag.
0,2318 gr Substanz gaben 0,0872 AgCl = 0,0216 Cl.
0,2662 gr Substanz gaben 0,1066 Na_2SO_4 = 0,0345 Na.

In Prozenten:

Ag: 26,49 %
Cl: 9,31 %
Na: 12,96 %

Cl, berechnet auf gefund. Ag: 8,7 %.

Nach circa einem halben Jahre wurden folgende Versuche angestellt:

Das Präparat löst sich schon in der Kälte mit sahöner gelbbräunlicher Farbe. Im auffallenden Lichte erscheint eine leichte milchige Trübung.

Durch Zusatz von Ammoniak wird die Flüssigkeit sofort klar und gelb.

Silbernitratlösung bringt eine Trübung hervor, die auf Zusatz von Natriumcarbonat wieder verschwindet.

Zehnprozentige Chlornatriumlösung, im Überschuss zugefügt, verändert die Lösung in der Kälte nicht. Beim Kochen tritt Trübung ein.

Gesättigte Kochsalzlösung bringt eine Trübung hervor, die beim Schütteln wieder verschwindet. Auf Zusatz des vierfachen Volumens der gesättigten Lösung erscheint die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte noch klar, im auffallenden tritt eine schwache milchige Trübung auf, die beim Erwärmen verschwindet. Beim Kochen tritt eine Trübung im durchfallenden Lichte ein.

Zusatz von zehnprozentiger Natriumphosphatlösung ruft in der Kälte keine Veränderung hervor. Beim Kochen entsteht eine schwach milchige Trübung, die beim Stehen zunimmt.

Durch Zufügen zehnprozentiger Chlorcalciumlösung tritt sofort Fällung ein.

Das Präparat enthält circa 24 % AgCl.

Colloidales Chlorsilber mit lysalbinsaurem Natrium.

Bei dem letztgenannten Präparate war der hohe Natriumgehalt auffallend. Es wurde daher versucht, das Natrium durch längeres Dialysieren möglichst herauszubringen.

Zu diesem Zwecke wurden 2 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) in wenig Wasser gelöst. Zu der auf circa 40° erwärmten Lösung wurde abwechselnd, in kleinen Portionen, Silbernitrat und Natronlauge gefügt, bis der durch das Nitrat jedesmal entstehende hellgelbe Niederschlag nur noch schwierig in Lösung ging. Auf diese Weise konnten 15 qcm Silbernitratlösung verbraucht werden. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Chlornatriumlösung versetzt, wobei der schon erwähnte charakteristische Farbenwechsel auftrat, und zehn Tage dialysiert.

Nach beendigter Diffusion hatte sich eine sehr geringe Abscheidung schlammartig auf der Membran abgesetzt. Von dieser wurde abfiltriert. Die Lösung hatte dieselbe Farbe, wie die des vorhergehenden Präparates. Der feste Körper zeigte einen leichten Metallglanz.

Durch die Analysen wurde festgestellt, dass tatsächlich der Natriumgehalt bedeutend geringer geworden war, wogegen der des Silbers und, entsprechend, der des Chlors zugenommen hatte. Die Lösung in Wasser erfolgte schnell und vollständig.

Die Ausbeute betrug circa 1 gr.

Analysen:

0,238 gr Substanz gaben 0,1522 AgCl = 0,1145 Ag.
0,3139 gr Substanz gaben 0,2004 AgCl = 0,0495 Cl.
0,2302 gr Substanz gaben 0,0043 Na_2SO_4 = 0,0013 Na.

In Prozenten:

Ag: 48,1 %
Cl: 15,76 %
Na: 0,56 %.

Cl, auf gefund. Ag berechnet: 15,81 %.

Nach einem halben Jahre wurden folgende Versuche angestellt:

Die stark glänzenden, dunkel rotbraunen Lamellen mit violettem Schimmer lösen sich vollständig schon in der Kälte. Im auffallenden Lichte erscheint die Lösung milchig weiss, im durchfallendem gelbbräunlich. Auf Zusatz von Ammoniak wird sie sofort klar und hellgelb.

Eine Probe der Lösung wird mit Natriumamalgam behandelt, um die Bildung niederer Chloride des Silbers zu versuchen. Die Flüssigkeit nimmt die Farbe

des colloidalen Silbers an, und im Diffusat ist nach zwölf Stunden Chlor mit Hülfe von Silbernitrat nachweisbar. Das Chlorsilber ist also zu Silber reduziert.

Eine andere Probe wird mit Ammoniak bis zum Verschwinden der colloidalen Lösung versetzt und dialysiert. Nach zwölf Stunden wird im Diffusat Silber nachgewiesen.

Mit dem drei- bis vierfachen Volumen zehnprozentiger Chlornatriumlösung versetzt, entsteht in der Lösung eine schwache Trübung, die beim Erwärmen zunimmt.

Gesättigte Kochsalzlösung ruft ebenfalls in der Kälte eine schwache Trübung hervor, die beim Erwärmen stärker wird.

Auf Zusatz von zehnprozentiger Natriumphosphatlösung bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen beginnt Trübung.

Mit wenig Chlorcalciumlösung versetzt, bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar. Das doppelte Volumen ruft schon in der Kälte eine Trübung hervor.

Das Präparat enthält 63,91 % AgCl.

Colloidales Chlorsilber mit freier Lysalbinsäure.

3 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) wurden in wenig Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung gefällt. Der gelbe Niederschlag wurde in wenig Natronlauge gelöst, und das Fällen mit Silbernitrallösung und jedesmaliges Wiederlösen in Natronlauge so lange fortgesetzt, bis die Lösung des Niederschlags schwierig wurde. So wurden 23 qcm Silbernitratlösung verbraucht. Nachdem Chlornatriumlösung hinzugefügt war, wobei der oben erwähnte charakteristische Farbenum-

schlag eintrat, wurde zwei Tage dialysiert. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der Niederschlag setzte sich nur allmählich ab und war so fein verteilt, dass das Filtrieren sehr erschwert wurde. Erst nach wiederholtem Zurückgiessen lief das Filtrat klar durch. Beim Auswaschen mit Wasser zeigte sich eine geringe Löslichkeit, Es wurden demselben daher einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. Der feuchte Niederschlag hatte blaugraue Farbe. Nach dem Trocknen in vacuo über Schwefelsäure hinterblieben hellgrauviolette Körner. Gepulvert, erschien das Präparat mehr hell-lila. Ers nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung konnte es in Wasser gelöst werden.

Die Ausbeute betrug circa 2 gr.

Analysen:

0,2177 gr Substanz gaben 0,1996 AgCl = 0,1507 Ag.
0,2704 gr Substanz gaben 0,2667 AgCl = 0,0651 Cl.

In Prozenten:

Ag: 69,22 %.
Cl: 24,07 %.

Cl, berechnet auf gefundenes Ag: 22,42 %.

Nach vier Monaten angestellte Versuche ergaben folgendes Resultat:

Beim Erwärmen des Präparates mit zwei Tropfen Natronlauge und viel Wasser, entsteht eine undurchsichtige milchig blaue Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte, nach Verdünnung, klar erscheint. Beim Erwärmen der Substanz mit zwei Tropfen Sodalösung und viel Wasser tritt ebenfalls Lösung ein. Auch im durchfallenden Lichte erscheint hier noch eine geringe Trübung.

Beim Stehen sedimentiert die Lösung etwas. Auf Zusatz von Ammoniak wird sie sofort klar und hellgelb braun.

Bei Zufügung des zweifachen Volumens zehnprozentiger Chlornatriumlösung erscheint in der Lösung schwache Trübung, die beim Erwärmen stärker wird.

Gesättigte Chlornatriumlösung wirkt ebenso ein. Zehnprozentige Natriumphosphatlösung verändert die Flüssigkeit in der Kälte nicht, in der Wärme tritt schwache Trübung auf.

Zur Lösung der Substanz in Wasser mit einigen Tropfen Natronlauge wird $^1/_3$ Volumen zehnprozentiger Chlorcalciumlösung gegeben. Es erscheint sofort eine feinkörnige Fällung. In Natronlauge wurde hier gelöst, um die Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat zu vermeiden.

Das Präparat enthält 91,65 % AgCl.

Colloidales Bromsilber mit lysalbinsaurem Natrium.

2 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) wurden in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf circa 40° erwärmt und mit 12 qcm Silbernitrat gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde in wenig Natronlauge gelöst. Durch Zufügen einer Bromnatriumlösung erfolgte sofortige Umsetzung, die sich durch Farbenumschlag in hellblaugrau kundgab.

Nach dreitägigem Dialysieren wurde filtriert und in vacuo über Schwefelsäure eingedunstet.

Es hinterblieben 1,8 gr blaugrauer Krusten, die sich, schon in der Kälte, leicht in Wasser mit bläulichweisser, im durchfallenden Lichte gelblicher Farbe lösten. Die Fällung mit Essigsäure und Salz-

säure war schwierig. Der Niederschlag erschien sehr fein verteilt, setzte sich aber nach einiger Zeit gut ab und konnte nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung, wieder in Wasser gelöst werden.

Analysen:

0,2604 gr Subst. gaben 0,1054 AgBr = 0,0605 Ag.
0,2561 gr Subst. gaben 0,1090 AgBr = 0,0463 Br.
0,2201 gr Subst. gaben 0,0912 Na_2SO_4 = 0,0295 Na.

In Prozenten:

Ag: 23,22 %
Br: 18,07 %
Na: 13,4 %

Br, berechnet auf gefundenes Ag: 17,19 %.
Das Präparat enthält 40,42 % AgBr.

Colloidales Bromsilber mit lysalbinsaurem Natrium.

Um ein Präparat mit höherem Gehalt an Bromsilber zu gewinnen, wurden 2 gr lysalbinsaures Na (7,3 % Na) in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Silbernitrat gefällt, und der Niederschlag in wenig Natronlauge gelöst. Das Fällen und jedesmalige Lösen wurde fortgesetzt, bis die Lösung des Niederschlags in Natronlauge schwierig erschien. 15 qcm der Silbernitratlösung wurden verbraucht. Nachdem Bromnatriumlösung im Überschuss zugefügt war, wurde nicht drei, sondern zehn Tage dialysiert.

Nach dem Trocknen hinterblieben 0,9 gr dunkelblaugrauer Körner, die schwachen Metallglanz zeigten. Schon in der Kälte lösten sie sich mit bläulichweisser, im durchfallenden Lichte gelblicher Farbe.

Analysen:

0,2244 gr Substanz gaben 0,1577 AgBr = 0,0905 Ag.
0,2727 gr Substanz gaben 0,1954 AgBr = 0,0831 Br.
0,2588 gr Substanz gaben 0,0025 Na_2SO_4 = 0,0008 Na.

In Prozenten:

Ag: 40,32 %
Br: 30,47 %
Na: 0,3 %.

Br, berechnet auf gefundenes Ag: 30,6 %.

Nach einem halben Jahr wurden folgende Versuche angestellt:

Die Substanz ist vollständig, schon in der Kälte, im Wasser löslich. Die Lösung erscheint im auffallenden Lichte bläulichweiss und milchig, im durchfallenden gelbbräunlich. Mit grossem Überschuss von Ammoniak versetzt, wird sie sofort hellgelb und klar.

In Cyankaliumlösung wird das Präparat sofort fast farblos und wasserklar gelöst. Zehnprozentige Chlornatriumlösung, im Überschuss der wässerigen Lösung der Substanz zugesetzt, verändert sie in der Kälte nicht. Auf Zusatz des dreifachen Volumens zeigt sich beim Erwärmen beginnende Trübung, die beim Kochen zunimmt.

Durch Zufügen des fünf bis sechsfachen Volumens gesättigter Chlornatriumlösung bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen tritt Trübung auf.

Das dreifache Volumen zehnprozentiger Natriumphosphatlösung bringt weder in der Kälte, noch beim Kochen eine Veränderung hervor.

Hinzufügen des dreifachen Volumens zehnprozentiger Chlorcalciumlösung verändert die Flüssigkeit

nicht. Auf weiteren Zusatz tritt schwache Trübung auf, die sich beim Erwärmen verstärkt.

Das Präparat enthält 70,18% AgBr.

Colloidales Bromsilber mit freier Lysalbinsäure.

Um ein möglichst hochprozentiges Präparat zu erhalten, wurde zunächst ebenso verfahren, wie bei den vorhergehenden Präparaten angegeben ist. Nach zweitägigem Dialysieren wurde der Inhalt des Dialysators filtriert und mit Bromwasserstoffsäure gefällt. Auch dieser Niederschlag war, ähnlich wie bei dem Chlorsilber mit freier Lysalbinsäure angegeben, schwer zu filtrieren und konnte nur mit Wasser, dem einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, ausgewaschen werden. Der noch feuchte Niederschlag hatte blaugraue Farbe. Nach dem Eintrocknen hinterblieben blaugraue Körner, die in Wasser, dem einige Tropfen Sodalösung zugefügt waren, schwer löslich waren.

Die Ausbeute betrug 1 gr.

Analysen:

0,2226 gr Substanz gaben 0,2142 AgBr = 0,1237 Ag.
0,2458 gr Substanz gaben 0,2384 AgBr = 0,1007 Br.

In Prozenten:

Ag: 55,56%
Br: 40,96%

Br, auf gefundenes Ag berechnet 40,64%.

Nach drei Monaten wurden folgende Versuche angestellt:

0,1 gr Substanz löst sich langsam in der Kälte in 10 qcm Wasser, dem drei Tropfen Sodalösung zugefügt sind.

Bei gelindem Erwarmen erfolgt schnellere Lösung zu einer fast weissen, graustichigen Milch, die im durchfallenden Lichte klar und gelbbräunlich erscheint.

Eine andere Probe gibt mit Wasser und einem kleinen Tropfen Natronlauge in der Kälte rasche Lösung zu einer weissen Milch.

Die Lösung in Wasser mit drei Tropfen Sodalösung sedimentiert beim Stehen nur eine Spur. Cyankaliumlösung lässt die Substanz farblos.

Auf Zusatz des dreifachen Volumens zehnprozentiger Kochsalzlösung bleibt die wasserige Lösung des Präparates in der Kälte klar. Beim Erwärmen tritt Trübung ein.

Das gleiche Volumen gesättigter Kochsalzlösung ruft sofortige flockige Fällung hervor.

Zufügung des dreifachen Volumens zehnprozentiger Natriumphosphatlösung bewirkt schon in der Kälte eine Trübung, die beim Kochen stärker wird.

Auf Zufügen von zehnprozentiger Chlornatriumlösung zur Lösung der Substanz in Wasser mit einem Tropfen Natronlauge entsteht schon in der Kälte eine Trübung, die beim Erwärmen stärker wird. Das Präparat enthält: 90.2 % AgBr.

Colloidales Jodsilber mit lysalbinsaurem Natrium

3 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) wurden in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 18 qcm Silbernitratlösung gefällt, und der Niederschlag in Natronlauge gelöst. Durch Zufügen von Jodnatrium zur Lösung des Silberhydroxyds trat sofortige Umsetzung ein, und die fast schwarze Farbe der Flüssigkeit ging in grünlichgrau über. Nach dreitägigem

Dialysieren wurde in vacuo über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieben 1,8 gr hellgelbbrauner, glänzender Lamellen, deren wässerige Lösung im auffallenden Lichte trübe grüngelb erschien und sehr schön opalisierte.

Im durchfallenden Lichte zeigte sich eine klare dunkelgelbe Lösung.

Analysen:

0,2803 gr Substanz gaben 0,1605 AgJ = 0,0737 Ag.
0,246 gr Substanz gaben 0,1463 AgJ = 0,079 J.
0,1978 gr Substanz gaben 0,0296 Na_2SO_4 = 0,0098 Na.

In Prozenten:

Ag:	26,29 %
J:	32,11 %
Na:	4,8 %

J, auf gefundenes Ag berechnet: 30,91 %.

Nach einem halben Jahr wurden folgende Versuche angestellt.

Die Substanz löst sich schon in der Kälte leicht und vollständig in Wasser, schneller noch beim Erwärmen. Es entsteht eine milchige Flüssigkeit mit grünlichem Schimmer. Im durchfallenden Lichte erscheint sie klar, dunkelgelb mit bräunlichem Stich.

Durch Cyankaliumlösung entsteht sofort eine wasserklare, farblose Flüssigkeit.

Das sechsfache Volumen zehnprozentiger Kochsalzlösung verändert die wässerige Lösung des Präparates weder in der Kälte, noch beim Kochen.

Ebenso verhält sich gesättigte Kochsalz- und zehnprozentige Natriumphosphatllösung.

Auf Zusatz von zehnprozentiger Chlorcalciumlösung entsteht schon in der Kälte sofortige Trübung,

aber keine Fällung. Beim Erwärmen wird die Trübung stärker, aber auch hierbei tritt keine Fällung ein.

Das Präparat enthält 57,2 % AgJ.

Colloidales Jodsilber mit freier Lysalbinsäure.

Um ein möglichst hochprozentiges Präparat zu erhalten, wurden 2 gr lysalbinsaures Natrium (7,3 % Na) in wenig Wasser gelöst. Die auf circa 40o° erwärmte Flüssigkeit wurde mit Silbernitrat gefällt, und der entstandene Niederschlag in möglichst wenig Natronlauge gelöst. Dieses wurde wiederholt, bis die Lösung des Niederschlags schwierig wurde. 15 qcm Silbernitratlösung wurden auf diese Weise verbraucht. Nachdem Jodnatriumlösung im Überschuss zugefügt war, wurde 3 Tage dialysiert, und der Inhalt des Dialysators, nach dem Filtrieren, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag setzte sich leicht ab und war gut zu filtrieren. Mit reinem Wasser ausgewaschen, hatte er eine gelbe, etwas ins grünliche überspielende Farbe.

Nach dem Trocknen im vacuo über Schwefelsäure hinterblieben hellbräunliche, gelbe, schwach glänzende Körner, die sich nicht in reinem Wasser, wohl aber in Wasser, dem einige Tropfen Sodalösung zugefügt waren, leicht lösten. Die Lösung erschien im auffallenden Lichte weissgelb opalisierend und im durchfallenden rein gelb.

Die Ausbeute betrug 1,5 gr.

Analysen:

0,3723 gr Substanz gaben 0,3385 AgJ = 0,1562 Ag.
0,33 gr Substanz gaben 0,3122 AgJ = 0,1681 J.

In Prozenten:

Ag: 41,95 %

J: 50,93 %

J. berechnet auf gefundenes Ag: 49,32 %.

Nach drei Monaten wurden folgende Versuche angestellt:

Mit 10 qcm Wasser und zwei Tropfen Sodalösung tritt in der Kälte langsame, in der Wärme rasche und vollständige Lösung ein.

Ebenso löst Wasser, dem eine Spur Natronlauge zugesetzt ist.

Die Lösungen sedimentieren nicht. Sie erscheinen im durchfallenden Lichte dunkelgelb und vollständig klar.

Sechs Volumen zehnprozentiger Kochsalzlösung rufen in der Lösung der Substanz weder in der Kälte, noch beim Kochen eine Veränderung hervor. Auf Zusatz von fünf Volumen gesättigter Kochsalzlösung entsteht in der Kälte eine kaum bemerkbare Trübung, die beim Kochen etwas stärker wird. Eine Fällung erfolgt nicht.

Zehnprozentige Natriumphosphatlösung wirkt weder in der Kälte, noch beim Kochen ein.

Zu einer Lösung der Substanz im Wasser mit einem Tropfen Natronlauge wird das dreifache Volumen zehnprozentiger Chlorcalciumlösung gebracht. In der Kälte erscheint eine mässige Trübung. Beim Kochen entsteht eine gelbe, sehr fein pulverige Fällung.

Das Präparat enthält 91,27 % AgJ.

Vorstehende Arbeit wurde von mir während des Sommersemesters 1902 und des Wintersemesters 1903 im Universitätslaboratorium für angewandte Chemie zu Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Paal, welcher mir in liebenswürdigster Weise die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir immer mit seinem Rate zur Seite stand, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Franz Voss, Sohn des Lehrers Wilhelm Voss und dessen Ehegattin Marie, geb. Fehlhaber, wurde am 27. Mai 1869 in Lüneburg geboren. Ich besuchte dortselbst das Real-Gymnasium, wo ich Michaelis 1888 die Reife für Obersekunda erhielt. Ich widmete mich dann dem Apothekerfache. Nach der vorgeschriebenen sechsjährigen Lehr- und Konditionszeit, die durch ein Militärjahr unterbrochen wurde, studierte ich in München und Kiel, wo ich im Juni 1898 meine Approbation als Apotheker erhielt. Hierauf studierte ich in Erlangen Chemie und reiche jetzt vorstehende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades, »einer hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen« ein.

Ich besuchte während meines Studiums die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren: v. Bayer, Curtius, Reinke, Ebert, Falk, Berend, Rügheimer, Paal, Wiedemann und Lenk. Allen genannten Herren, meinen verehrten Lehrern, sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.